

# Pesquisa de corantes orgânicos sintéticos nos vinhos <sup>(\*)</sup>

(Contribuição para o seu estudo)

POR

**ADRIANO DE BRITO FLORINDO DA CONCEIÇÃO**

Engenheiro Agrônomo do Laboratório de Ferreira Lapa

## SUMÁRIO

*Tornava-se necessário estudar o comportamento dos métodos analíticos de pesquisa dos corantes orgânicos sintéticos nos vinhos, quanto à segurança e possível sensibilidade; o método de Arata constituía objectivo especial, dado o facto da sua hipersensibilidade se prestar a hesitações na apreciação dos resultados por analistas pouco experimentados na comparação das colorações assumidas pela lâ. Certas versões do método de Arata, conduzem mais proficuamente ao campo da dúvida, pelo teor de corante natural montado na lâ.*

*Foram adquiridos corantes da hulha aplicáveis a produtos alimentares, tendo-se verificado que o comportamento tintorial da totalidade é do tipo ácido. Seriam, portanto, denunciáveis pelo método de Arata, e na realidade confirmámos para vinhos falsificados, que aquêle método acusava a fraude de maneira rigorosa, atingindo a sensibilidade de 0,002 ‰. O ensaio de Bellier (prescrito nos Métodos Officiais Portugueses), também se revelou eficaz, denunciando falsificações a 0,01 ‰. O método de Arata com a nossa modificação, ultrapassa em sensibilidade o ensaio de Bellier, e satisfaz plenamente em rigor analítico.*

*Verificou-se para os vinhos regionais portugueses, que a prescrição do método de Arata citada em o «Tratatto di Chimica Analitica Applicata, de Villavecchia», fornecia indicações seguras na terceira montagem, devendo ser esta a responsável pelos resultados analíticos; no caso de vinhos falsificados o exame comparativo das colorações assumidas pela lâ, na 3.ª montagem, poderá elucidar a amplitude da fraude.*

---

(\*) Comunicação apresentada ao Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências. — Porto, 1942.

*I — Justificação e objectivos*

A falsificação dos produtos alimentares interessa a duas grandes correntes: a dos gananciosos e traficantes e a que visa defender a saúde pública e a economia dos povos. Pretende a primeira subtrair-se à influência da segunda que não desiste duma opposição decidida e providencialmente vencedora.

Um dos produtos alimentares mais atingidos tem sido indubitavelmente — o vinho — em especial na coloração. Para tal fim se têm aplicado matérias corantes naturais e corantes orgânicos sintéticos mais vulgarmente conhecidos por corantes derivados da hulha, mas estes só a partir de 1870 quando a sua fabricação entrou no dominio industrial.

Em 1876 o Governo francês tomava providências severas contra a aplicação de fuscinas, em 1884 Viard assinala várias fuscinas e safraninas, e em 1891 Gautier indica numerosos corantes então usados na falsificação dos vinhos. Os Métodos Officiais Portugueses, datando de 1901, prescrevem dois ensaios para pesquisa de corantes da hulha nos vinhos tintos.

O Decreto 19.253, de 19 de Janeiro de 1931, não permite aplicar na produção, preparação e conservação dos vinhos, matérias corantes que não sejam extraídas da uva e seus derivados; fica portanto interdito o emprego de corantes orgânicos sintéticos.

Ainda que, uma apertada rede protectora — a fiscalização — faça sentir a sua presença, punindo severamente as infracções, é possível que por entre as suas malhas alguém tenha saído ileso de arriscadas aventuras. Assim o parece provar, a existência de alguns desses corantes no mercado português, pois decerto nenhum comerciante se arriscaria a empatar capital sem probabilidades de usufruir qualquer lucro; são sintomáticos também certas referências à boa qualidade dos produtos, temperadas por amáveis conselhos de prudência na sua aplicação — não traisse a análise química pelas suas indiscretas revelações tão inofensivo procedimento...

Admitindo a hipótese formulada, importa, atacar virus tão pernicioso à saúde pública e à economia portuguesa pelas suas consequências directas e indirectas que podem ser esquematizadas como segue:

Quanto à saúde pública	{ acção cancerizante substâncias residuais nocivas redução do valor nutritivo por diluição
------------------------	--

Quanto à economia portuguesa	{	concorrência comercial prejuízo aos produtores redução do consumo perda de mercados
------------------------------	---	--

Por isso nos resolvemos a estudar o assunto. A nossa contribuição traduzir-se-á na obtenção dos corantes, e observação do comportamento dos métodos analíticos de pesquisa tendo em atenção a sua segurança e possível sensibilidade. Será o comportamento do método de Arata, o objectivo especial do nosso estudo, procurando também introduzir-lhe uma modificação, que satisfaça plenamente ao rigor exigido na pesquisa de corantes orgânicos sintéticos nos vinhos; em face do que nos diz a «Junta Nacional do Vinho» num comunicado publicado no n.º 7, ano IV, da «Informação Vinícola».

Tendo conseguido reunir amostras de 20 corantes orgânicos sintéticos, embora com grande dificuldade, corantes que se destinam especialmente às indústrias de pastelaria e doçaria, mas porventura applicáveis aos vinhos, fizemos incidir as nossas pesquisas em vinhos tintos da última colheita, a seguir mencionados :

Vinho da Tapada da Ajuda  
Vinho de Arruda dos Vinhos  
Vinho de Tôres Vedras  
Vinho do Montijo  
Vinho de Alcobaça  
Vinho de Leiria  
Vinho das Caldas da Rainha  
Vinho da Anadia  
Vinho de Colares  
Vinho do Dão  
Vinhos Verdes

## II — *Métodos analíticos utilizados*

Na presente comunicação apenas nos interessa estudar os métodos de pesquisa de corantes orgânicos sintéticos, nos vinhos. E, entre estes, uma vez que o comportamento tintorial dos corantes obtidos é do tipo ácido, importa considerar :

- a) Ensaio de Bellier
- b) Método de Arata

Existindo várias prescrições do método de Arata, recorremos àquelas que mais interesse poderiam suscitar ao nosso país:

- 1) Método de Arata, segundo Villavecchia;
- 2) Método de Arata, segundo o Diário Oficial Brasileiro.

Da cuidada e repetida aplicação dos dois métodos, surgiu-nos a idéa de introduzir uma modificação no método de Arata, conjugando princípios contidos num e noutro. Assim: funda-se o ensaio de Bellier no emprêgo de reagentes que precipitam a matéria corante natural, sem que insolubilizem ou alterem os corantes orgânicos sintéticos.

Por sua vez, o método de Arata baseia-se na maior aptidão admissiva da fibra de lã para os corantes orgânicos sintéticos do que para os corantes naturais.

Porque não, associar estes dois princípios, procurando dessa forma obter perfeita separação dos corantes naturais dos corantes artificiais? Assim nos libertariamos da contingência de assistir à montagem da lã pelo corante natural do vinho.

Em tentativas muito numerosas a sorte começou por não nos ser favorável, conquanto os ensaios realizados após a expulsão do amoníaco na primeira desmontagem do método de Arata, com acetato de chumbo e acetato mercúrico nos levassem a supor que tais reagentes resolveriam o problema; os corantes sintéticos não eram destruídos, o acetato de chumbo não precipitava completamente os compostos antocianicos, o acetato mercúrico precipitava completamente o complexo antocianico, mas as lãs exibiam coloração amarelada.

Admitimos, porém, que conjugando dois reagentes talvez se obtivesse precipitação total, indo o segundo completar a destruição iniciada pelo primeiro que não deixaria ilesos os compostos que tivessem sobrevivido.

Atacando previamente com acetato mercúrico, depois com acetato de chumbo, confirmávamos experimentalmente a hipótese estabelecida; os corantes orgânicos sintéticos mantinham-se inexpugnáveis, a absorção nas lacas era moderada.

Nada mais havia que aperfeiçoar a técnica, e com a marcha analítica que passamos a descrever obtivemos os melhores resultados:

Num balão cônico ferve-se moderadamente 100 c. c. de vinho, até reduzir o seu volume a um terço aproximadamente. Adiciona-se então, após ligeiro arrefecimento 50 c. c. de água destilada, 4 c. c. de ClH a 10% e cerca de meio grama de lã branca de *tricot*, desengordurada

pelo éter, fazendo-se ferver em seguida durante 5 minutos. Lança-se o líquido fora, sem deixar cair a lã, lavando-se repetidamente esta última em água fria no mesmo recipiente. Em seguida lança-se neste 100 c.c. de água acidulada com  $\text{ClH}$ , faz-se ferver durante 5 minutos, decanta-se o líquido e repete-se esta lavagem até que se obtenha um líquido incolor após a ebulição durante 5 minutos. Lavada a lã, repetidamente, com água destilada fria para eliminar o líquido ácido, introduz-se no balão cerca de 80 c.c. de água destilada fria e 12 gotas de  $\text{OHNH}_4$  de densidade 0,925, fazendo-se ferver moderadamente durante 10 minutos. Decanta-se o líquido alcalino para outro balão, dilui-se com outra tanta água, e faz-se ferver até que os vapores libertados não cheirem a amoníaco. Deixando o líquido em ebulição fraca, lança-se 0,02 gr. de acetato mercúrico, agita-se, adicionando seguidamente 0,2 gr. de acetato de chumbo, agita-se novamente, prosseguindo o aquecimento por mais 5 a 10 segundos. Coloca-se o balão num suporte que mantenha os balões inclinados e deixa-se aí em repouso durante cerca de 30 segundos, filtrando seguidamente o líquido decantado. Acidula-se o filtrado com 1 c.c. de  $\text{ClH}$  a 10%, introduz-se um fio de lã de 8 a 10 cm., e submete-se à ebulição durante 3 minutos.

Se a lã ficar corada, o vinho está falsificado com corantes orgânicos sintéticos de natureza tintorial ácida; se a lã não tomar coloração sensível o vinho não está falsificado com os ditos corantes.

### III — Resultados analíticos

Os resultados, a que chegámos, podem enumerar-se como segue:

#### a) — Ensaio de Bellier

Foi aplicado a vinhos falsificados a 0,1 ‰ e a 0,01 ‰, verificando-se que denunciou todos os corantes naquelas concentrações, menos rigorosamente, contudo, para 0,01 ‰.

#### b) — Método de Arata

A observação das lãs que traduzem os resultados analíticos permite concluir:

1.º — O método de Arata denuncia a presença de todos os corantes orgânicos sintéticos encontrados no mercado, atingindo a sua sensibilidade valores como 0,002 ‰.



2.º — Para os vinhos regionais ensaiados, as lãs na 3.ª montagem não se apresentam coradas, tanto na prescrição de Villavecchia como na do Diário Oficial Brasileiro.

3.º — Na prescrição brasileira as lãs apresentam geralmente na 2.ª montagem coloração mais intensa que na prescrição de Villavecchia.

4.º — O exame da colorações das lãs na 3.ª montagem, permite fazer idéia da amplitude da falsificação.

5.º — No método de Arata modificado, as lãs apresentam-se brancas nos vinhos puros e coradas nos vinhos falsificados (2.ª montagem).

6.º — O método de Arata modificado acusa todos os corantes, indo a sua sensibilidade além de 0,01<sup>0</sup>/<sub>00</sub>.

#### *IV — Considerações finais*

O ensaio de Bellier revelou ser praticamente eficaz, mas é ultrapassado em sensibilidade pelo método de Arata; denuncia falsificações a 0,01<sup>0</sup>/<sub>00</sub> ou seja à razão de 5 gr. de corante por pipa de 500 litros, contudo para esse valor as suas indicações são pouco nítidas. Deve no entanto ponderar-se, que não oferece interesse prático a utilização de corante em proporção igual ou menor que a indicada, visto não se verificar sensível mudança na coloração do vinho. Em casos de comprovada fraude o ensaio de Bellier revelou-se, como se disse, bastante eficaz.

O método de Arata com a modificação por nós introduzida mostrou-se, porém, bastante mais sensível, satisfazendo plenamente em rigor analítico.

Por sua vez, a prescrição italiana do método de Arata parece preferível à brasileira, que pretende atingir maior rigor analítico, tornando-se esta defeituosa pelo quantitativo de corante natural montado; não se justifica trabalhar com 200 c. c. de vinho quando com 100 c. c. se atinge a maior sensibilidade que se possa desejar.

Em caso de utilização do método de Arata, aconselhamos para os vinhos portugueses, a modalidade indicada por Villavecchia, aplicada até à 3.ª montagem que responderá inteiramente pelos resultados analíticos; o exame comparativo das colorações da lã na 3.ª montagem, poderá elucidar sobre a amplitude da falsificação discernindo também os casos de tolerável inquinação.

Observe-se no entanto, que muitos apontam a este método o inconveniente da hiper-sensibilidade, o que, nalguns casos, pode levar a

condenação de vinhos absolutamente puros em que a própria matéria corante da uva e conseqüentemente a coloração natural do vinho, deem reacção positiva quando aplicado aquêlê método.

Nestas condições o problema do melhor método a aplicar, só poderá ser definitivamente resolvido depois de se demonstrar, por cuidadosos ensaios realizados com vinhos absolutamente genuinos, obtidos de castas tintureiras conhecidas, que não resulta qualquer inconveniente na aplicação método de Arata.

